

(19) 대한민국특허청 (KR)  
(12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. 7  
C08L 25/12

(11) 공개번호 특2002 - 0003458  
(43) 공개일자 2002년01월12일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0037910  
(22) 출원일자 2000년07월04일

(71) 출원인 제일모직주식회사  
안복현  
경북 구미시 공단2동 290번지  
(72) 발명자 김춘수  
전라남도여수시신기동63 - 12번지  
전동국  
전라남도영암군군서면월곡리548번지  
(74) 대리인 최덕규

심사청구 : 있음

(54) 내충격성 및 유동성이 개선된 열가소성 수지 조성물

요약

본 발명의 내충격성 및 유동성이 개선된 열가소성 수지 조성물은 (A) 평균 입경이 0.1~0.4  $\mu$ m인 고무를 함유하는 고무강화 스티렌계 그라프트 공중합체 수지 15~40 중량부; (B) 아크릴로니트릴 함량이 25~35 중량%이고 중량 평균 분자량이 100,000~130,000인 SAN 수지(b<sub>1</sub>) 25~45 중량부, 및 아크릴로니트릴 함량이 30~40 중량%이고 중량 평균 분자량이 80,000~120,000인 SAN 수지(b<sub>2</sub>) 35~65 중량부; 및 (C) 상기 기초수지 (A) + (B) 100 중량부에 대하여 에틸렌 비스 지방산 아마이드 3~10 중량부로 이루어진다.

색인어

열가소성 수지, 내충격성, 유동성, 고무강화 스티렌계 그라프트 공중합체, 아크릴로니트릴, 에틸렌 비스 지방산 아마이드.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

## 발명의 분야

본 발명은 내충격성 및 유동성이 개선된 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 고무강화 스티렌 함유 그래프트 공중합체 및 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(이하 'SAN 수지'라 부름)에 첨가제를 배합하면서 혼합 가공하여 내충격성 및 유동성이 개선된 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 더 구체적으로, 본 발명은 평균 입경이  $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 인 고무를 함유하는 고무강화 스티렌 함유 그래프트 공중합체, 및 아크릴로니트릴 단량체 조성물과 중량 평균 분자량이 다른 2 종의 SAN 수지에 첨가제인 에틸렌 비스 지방산 아마이드를 배합하면서 혼합 가공하여 뛰어난 충격 강도와 내구성 및 유동성 등의 기계적 물성을 유지하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

## 발명의 배경

고무강화 스티렌계 수지는 가공성이 양호하고 물성, 특히 충격강도가 매우 우수하며 외관이 양호하기 때문에 전기제품, 사무기기 등의 외장재로 사용되는 등 여러 가지 용도로 많이 적용되어 왔다.

종래, 고무강화 스티렌계 수지(이하 'ABS 수지'라 함)는 부타디엔계와 같은 고무질 중합체의 존재하에 방향족 비닐계 화합물로 대표적인 스티렌 단량체 및 불포화 니트릴계 화합물 중 대표적인 아크릴로니트릴 단량체를 유화 중합법에 의해 그래프트 중합한 것이다. 상기 수지를 제조하는 방법에 대해서는 이미 공지되어 있으며 사용되는 고무질 중합체, 그래프트 중합체 및 매트릭스 중합체의 물성을 조절하여 목적하는 수지를 얻을 수 있었다. 이렇게 제조된 ABS 수지는 내충격성, 기계적 강도, 성형가공성 등의 물성이 비교적 양호하게 조합되어 있어 전기전자 부품, 자동차 부품 등에 광범위하게 사용되고 있다.

그러나, 최근 들어 성형품이 경량화되고 박육화됨에 따라 내충격성 및 우수한 유동성을 보유한 ABS 수지에 대한 필요성이 나날이 증가하고 있다. 따라서 이러한 요구에 부합하는 종래의 방법으로는 ABS 수지의 내충격성 및 유동성을 개량하기 위해서, ABS 수지 중 SAN 수지의 분자량을 저하시키고, 고무 함량을 저하시키며, 각종 활제를 첨가하는 방법이 소개되어 있기는 하지만 그러한 종래 방법으로는 유동성, 강성 및 내충격성을 동시에 만족시키기는 어렵다.

또한 그래프트 공중합체 수지는 통상 피상중합, 피상·현탁중합, 유화중합법 등에 의하여 제조되어 단독 혹은 특성에 따라 혼합하여 생산하고 있다. 그러나 그래프트 공중합체 수지에 있어서 가장 많이 이용되는 피상중합은 대량 생산과 제조원가 감소 등의 장점에도 불구하고 다양한 물성을 갖는 수지를 제조할 수 없고 특히 고무함량이 높은 수지를 제조할 수 없다.

그러나 유화중합법에 의해 제조된 그래프트 공중합체 수지는 고무 입경이 대부분  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  사이의 부타디엔계 고무질 중합체를 사용하여 아크릴로니트릴과 스티렌 단량체를 열분해 개시제 및 레독스 개시제 등 라디칼 생성 개시제를 첨가하여 그래프트 중합을 진행하고, 응고, 탈수 및 건조 공정을 거쳐 미세 분말을 얻은 다음, 별도로 제조된 SAN 수지와 적정량을 혼합·가공하여 제조되는데 이때 수요자의 요구에 맞는 다양한 물성을 갖는 제품을 생산하기 위하여 여러 가지 노력을 기울이고 있다.

따라서 본 발명자들은 공업적으로 잇점이 있는 유화중합법에 의해 제조된 고무 성분이 특정한 평균 입경을 가지는 고무강화 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지, 및 아크릴로니트릴 함량과 중량 평균 분자량이 서로 다른 2 종의 SAN 수지 혼합물을 혼합하여 사용하고, 여기에 에틸렌 비스 지방산 아마이드 등 여러 가지 첨가제를 사용함으로써 수요자의 요구에 부합하는 바람직한 물성을 갖는 내충격성 및 유동성이 뛰어난 열가소성 수지 조성물을 개발하기에 이르렀다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 내충격성 및 유동성이 개선된 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 유화중합법에 의하여 고무강화 스티렌계 그래프트 공중합체 수지를 제조함으로써 다양한 물성을 갖는 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 고무강화 스티렌계 그래프트 공중합체 수지의 구성성분인 고무의 평균 입경을 특정화함으로써 내충격성 및 유동성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 아크릴로니트릴 함량과 중량 평균 분자량이 각각 다른 2 종의 SAN 수지를 혼합하여 사용함으로써, 서로 다른 아크릴로니트릴 함량과 분자량에 의하여 내충격성 및 유동성이 개선된 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 그래프트 공중합체 수지 및 SAN 수지에 첨가제를 첨가하여 사용함으로써 유동성, 강성 및 내충격성이 동시에 개선된 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 상기의 목적 및 기타의 목적들은 하기 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 이하 본 발명의 내용을 상세히 설명한다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 (A) 평균 입경이 0.1~0.4  $\mu\text{m}$ 인 고무를 함유하는 고무강화 스티렌계 그래프트 공중합체 수지, (B) 아크릴로니트릴 함량이 25~35 중량%이고 중량 평균 분자량이 100,000~130,000인 SAN 수지( $b_1$ ) 및 아크릴로니트릴 함량이 30~40 중량%이고 중량 평균 분자량이 80,000~120,000인 SAN 수지( $b_2$ ), 및 (C) 에틸렌 비스 지방산 아마이드로 이루어지는 내충격성 및 유동성이 개선된 열가소성 수지 조성물을 제공한다. 이하 본 발명의 구성을 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 수지 조성물을 구성하는 각 성분들은 용융 혼련공정을 거쳐 사출 성형되어 내충격성 및 유동성이 우수한 특성을 갖는 열가소성 수지 조성물로 제조된다.

본 발명의 상기 구성 성분 중 상기 그래프트 공중합체 수지(A)는 평균 입경이 0.1~0.4  $\mu\text{m}$ 인 고무로 구성된 고무 라텍스 45~60 중량부(고형분 기준)에 아크릴로니트릴 및 스티렌 단량체로 구성된 그래프트 단량체 혼합물 45~60 중량부를 그래프팅시킴으로써 제조된다. 또한 상기 그래프트 공중합체 수지(A)는 통상의 유화중합법으로 제조된다. 본 발명에 있어서 상기 그래프트 공중합체 수지(A)는 15~40 중량부로 사용되는 것이 바람직하다.

만일 그래프트 공중합체 수지(A)의 투입량이 15 중량부 미만인 경우에는 내충격성이 저하되어 쉽게 깨질 수 있으므로 바람직하지 못하며, 40 중량부 이상인 경우에는 유동성이 급격히 저하되며 탄성율이 저하되어 본 발명의 목적을 충족시킬 수 없다.

본 발명의 상기 구성 성분(B)는 아크릴로니트릴 함량이 25~35 중량%이고 중량 평균 분자량이 100,000~130,000인 SAN 수지( $b_1$ ) 및 아크릴로니트릴 함량이 30~40 중량%이고 중량 평균 분자량이 80,000~120,000인 SAN 수지( $b_2$ )로 이루어지며, 상기 SAN 수지( $b_1$ )은 25~45 중량부로 사용되고 상기 SAN 수지( $b_2$ )는 35~65 중량부로 사용된다. 또한 상기 SAN 수지들은 통상의 현탁중합, 유화중합 혹은 피상중합법에 의해 제조된다. 본 발명에 있어서 상기 SAN 수지( $b_1$ ) 및 ( $b_2$ )로 이루어지는 성분(B)는 20~80 중량부로 사용되는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서 열가소성 수지 조성물은 상기 기초수지 (A)+(B)에 에틸렌 비스 지방산 아마이드(C)를 첨가제로 배합하여 얻어진다. 본 발명에 있어서 사용된 에틸렌 비스 지방산 아마이드(C)는 지방산과 지방족 디아민과의 축합 반응에 의하여 얻을 수 있다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 있어서 성분 (C)는 상기 기초수지 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 3~10 중량부로 투입되는 것이 바람직하다.

상기 에틸렌 비스 지방산 아마이드(C)의 투입량이 상기 범위를 벗어날 경우에는 유동성, 내충격성 및 강성 효과가 불충분하게 나타난다.

상기 그래프트 공중합체 수지(A), SAN 수지(B) 및 에틸렌 비스 지방산 아마이드(C)를 혼합함에 있어 압출 및 사출 성형시 발생할 수 있는 산화 현상을 방지하기 위하여 열안정제 및/또는 외부 활제를 더 첨가할 수 있다. 상기 열안정제는 페놀계 열안정제 또는 포스파이트계 열안정제이며, 상기 페놀계 열안정제는 2,6 - 디 - 티 - 부틸 - 4 - 메틸페놀 및 2, 2' - 에틸렌 - 비스(4 - 메틸 - 6 - 티 - 부틸) - 페놀 등으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 그리고 포스파이트계 열안정제로는 디페닐 모노옥틸포스파이트 등이 있다. 또한 상기 외부 활제는 금속 스테아레이트계인 바륨 스테아레이트, 칼슘 스테아레이트 및 마그네슘 스테아레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

또한 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 있어서 각각의 용도에 따라 자외선 안정제, 대전방지제, 적하방지제, 충격보강제, 무기물 첨가제, 산화방지제, 안료 및/또는 염료가 더 부가될 수 있다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

#### 실시예

##### 실시예 1~3

고무의 입경이 0.3  $\mu\text{m}$ 이고, 그래프트율이 65 중량%인 그래프트 공중합체 수지(A), 아크릴로니트릴 함량이 28 중량%이고 중량 평균 분자량이 120,000인 SAN 수지( $b_1$ )와 아크릴로니트릴 함량이 32 중량%이고 중량 평균 분자량이 100,000인 SAN 수지( $b_2$ )에 에틸렌 비스 지방산 아마이드(C) 및 마그네슘 스테아레이트(외부 활제)를 사용하여 하기 표 1에 나타난 함량으로 혼합하여 제조하였다.

##### 비교실시예 1~9

고무의 입경이 0.3  $\mu\text{m}$ 이고, 그래프트율이 65 중량%인 그래프트 공중합체 수지, 아크릴로니트릴 함량이 28 중량%이고 중량 평균 분자량이 120,000인 SAN 수지( $b_1$ )와 아크릴로니트릴 함량이 32 중량%이고 중량 평균 분자량이 100,000인 SAN 수지( $b_2$ )에 에틸렌 비스 지방산 아마이드(C), 마그네슘 스테아레이트(외부 활제), 트리옥틸 트리멜리테이트(trioctyl trimellitate: TOTM) (첨가제 1), 아디프산 글리콜 폴리에스테르(adipic acid glycol polyester) (첨가제 2) 및 디옥틸 아디페이트(dioctyl adipate: DOA) (첨가제 3)를 하기 표 1에 나타난 양으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1~3과 동일한 방법으로 행하였다.

[표 1]

구분	성분 (중량부)							
	그라프트 공중합체 (A)	SAN 수지 (B)		에틸렌 비스 지방산 아마이드 (C)	마그네슘 스테아레이트 (외부 활 제)	첨가제 1	첨가제 2	첨가제 3
		(b <sub>1</sub> )	(b <sub>2</sub> )					
실시에	1 25	35	40	3.0	0.4	-	-	-
	2 25	35	40	4.0	0.4	-	-	-
	3 25	35	40	5.0	0.4	-	-	-
비교실시 예	1 25	35	40	2.0	0.4	1.0	-	-
	2 25	35	40	2.0	0.4	2.0	-	-
	3 25	35	40	2.0	0.4	2.0	-	-
	4 25	35	40	2.0	0.4	-	1.0	-
	5 25	35	40	2.0	0.4	-	2.0	-
	6 25	35	40	2.0	0.4	-	3.0	-
	7 25	35	40	2.0	0.4	-	-	1.0
	8 25	35	40	2.0	0.4	-	-	2.0
	9 25	35	40	2.0	0.4	-	-	3.0

상기 실시예 1~3 및 비교실시예 1~9와 같은 함량으로 혼합하여 용융 · 혼련 압출하고 펠렛상으로 제조하였다. 이때 압출은 L/D=29, 직경 45 mm인 이축압출기를 사용하여 이루어졌으며 실린더 온도는 200~230 ℃로 설정되었다.

여기에서 제조된 펠렛으로 물성 시편을 사출 성형하여 물성 측정에 대한 결과를 하기 표 2에 나타내었으며, 물성 측정 은 다음과 같은 방법으로 이루어졌다.

낫치 아이조드 충격강도는 ASTM D - 256에 의하여 1/4" , 23 ℃ 및 1/8" , 23 ℃에서 각각 측정되었으며, 유동지수는 ASTM D - 1238에 의하여 5 kg, 200 ℃에서 측정되었고, 열연화점온도는 ASTM D - 1525에 의하여 5 kg, 50 ℃ /hr에 의하여 측정되었고, 그리고 인장강도는 ASTM D - 638에 의하여 측정되었다.

[표 2]

구분	물성				
	낫치 아이조드 충격강도(1/4" ) (kg f· cm/cm)	낫치 아이조드 충격강도(1/8" ) (kg f· cm/cm)	유동 지수 (g/10 min)	열연화점온도 ( ℃ )	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )
실시에	1 19	22	4.4	98.3	440
	2 21	26	5.1	96.0	420
	3 22	29	5.5	94.0	420
비교실시 예	1 18	21	4.0	94.5	460
	2 18	21	4.3	93.5	430
	3 19	22	4.6	91.4	430
	4 18	20	3.9	94.4	465
	5 17	20	4.2	94.1	460
	6 16	19	5.5	90.4	440
	7 18	21	4.1	94.6	430
	8 18	20	4.7	92.4	400
	9 18	21	5.1	91.1	370

따라서, 상기 표 2의 물성을 비교해 본 결과, 에틸렌 비스 지방산 아마이드가 바람직한 첨가량의 범위를 벗어나서 사용 되고, 트리옥틸 트리멜리테이트(TOTM), 아디프산 글리콜 폴리에스테르 또는 디옥틸 아디페이트(DOA)를 더 추가하 여 사용하는 비교실시예에서는 유동성이 비교적 향상되기는 하였지만 내충격 강도는 향상되지 않았다.

발명의 효과

본 발명은 유화중합으로 중합되는 고무강화 스티렌계 그래프트 공중합체 수지의 구성 성분인 고무의 평균 입경을 특정화하고, 아크릴로니트릴 함량과 중량 평균 분자량이 각각 다른 2 종의 SAN 수지를 혼합하여 사용하고, 이러한 상기 그래프트 공중합체 수지 및 SAN 수지에 첨가제를 첨가하여 사용함으로써 유동성, 강성 및 내충격성이 동시에 개선된 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과를 갖는다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

(A) 평균 입경이 0.1~0.4  $\mu\text{m}$ 인 고무를 함유하는 고무강화 스티렌계 그래프트 공중합체 수지 15~40 중량부;

(B) 아크릴로니트릴 함량이 25~35 중량%이고 중량 평균 분자량이 100,000~130,000인 SAN 수지( $b_1$ ) 25~45 중량부 및 아크릴로니트릴 함량이 30~40 중량%이고 중량 평균 분자량이 80,000~120,000인 SAN 수지( $b_2$ ) 35~65 중량부; 및

(C) 상기 기초수지 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 에틸렌 비스 지방산 아마이드 3~10 중량부;

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 내충격성 및 유동성이 개선된 열가소성 수지 조성물.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체 수지(A)는 고휘분을 기준으로 45~60 중량부를 차지하는 고무 라텍스에 아크릴로니트릴 및 스티렌 단량체로 구성된 그래프트 단량체 혼합물 45~60 중량부를 그래프팅시킴으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 내충격성 및 유동성이 개선된 열가소성 수지 조성물.

##### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 SAN 수지( $b_1$ ) 및 ( $b_2$ )로 이루어지는 성분 (B)는 20~80 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 내충격성 및 유동성이 개선된 열가소성 수지 조성물.

##### 청구항 4.

제1항에 있어서, 외부 활제 및/또는 열안정제가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 내충격성 및 유동성이 개선된 열가소성 수지 조성물.

##### 청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 외부 활제는 바륨 스테아레이트, 칼슘 스테아레이트 및 마그네슘 스테아레이트로 이루어진 금속 스테아레이트계 화합물로부터 선택되고, 그리고 상기 열안정제는 2,6-디-티-부틸-4-메틸페놀 또는 2,2'-에틸렌-비스(4-메틸-6-티-부틸)-페놀의 페놀계 열안정제, 또는 디페닐 모노옥틸포스파이트의 포스파이트계 열안정제인 것을 특징으로 하는 내충격성 및 유동성이 개선된 열가소성 수지 조성물.